

0-782256

На правах рукописи



БОЛОТОВ АЛЕКСАНДР ВЛАДИМИРОВИЧ

**ОБЪЕМНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ В ЖИДКОФАЗНЫХ СИСТЕМАХ,
ИНДУЦИРОВАННЫЕ ДАВЛЕНИЕМ**

02.00.04 – Физическая химия

**Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук**

Казань – 2010

Работа выполнена в лаборатории химии высоких давлений кафедры физической химии Химического института им. А.М. Бутлерова Государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Казанский государственный университет им. В.И. Ульянова-Ленина»

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Киселев Владимир Дмитриевич

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Жаров Алексей Алексеевич

доктор химических наук
Янилкин Виталий Васильевич

Ведущая организация Учреждение Российской академии наук
Институт химии растворов РАН (г. Иваново)

Защита состоится «12» мая 2010 года в 14 час. 30 мин. на заседании диссертационного совета Д 022.005.01 при Учреждении Российской академии наук Институте органической и физической химии им. А.Е. Арбузова Казанского научного центра РАН по адресу: 420088 г. Казань, ул. Арбузова, 8, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Учреждения Российской академии наук Институте органической и физической химии им. А.Е. Арбузова Казанского научного центра РАН.

Отзывы на автореферат просим присылать по адресу: 420088 г. Казань, ул. Арбузова, 8, Учреждение Российской академии наук Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова Казанского научного центра РАН.

Автореферат разослан «30» марта 2010 года.

НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА КГУ



0000604009

Ученый секретарь диссертационного совета
кандидат химических наук

Р.Г. Муратова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. В настоящее время накоплен огромный материал по влиянию давления на протекание химических и биохимических процессов. С точки зрения практической значимости повышенное давление позволяет существенно ускорить процесс, повысить выход целевых продуктов, сдвинуть равновесие в сторону образования конечных продуктов и получить соединения, не образующиеся в обычных условиях. Применение высоких давлений в фундаментальных научных исследованиях связано с изучением механизма реакций и анализом причин изменения объемов активации (ΔV^\ddagger) и объемов реакции (ΔV). Если молярные объемы переходного (ПС) и конечного состояний меньше, чем молярные объемы исходного состояния, то при повышенном давлении происходит значительное увеличение скорости процесса и глубины его завершения за счет вкладов $P\Delta V^\ddagger$ и $P\Delta V$.

Переходное состояние и продукт неполярной реакции Дильса-Альдера (РДА) всегда имеют более высокий коэффициент упаковки, по сравнению с реагентами. Поэтому уменьшение молярного объема для реагентов при повышенном давлении происходит сильнее, чем для ПС или аддукта, что приводит к уменьшению по модулю величин ΔV^\ddagger и ΔV . Если одно из состояний (например, ПС) имеет ярко выраженный полярный характер, то его парциальный молярный объем (ПМО) будет значительно понижен из-за электрострикции растворителя в его сольватной оболочке. Известно, что объемные изменения при электрострикции определяются, в первую очередь, сжимаемостью растворителя.

Объемные параметры ΔV^\ddagger или ΔV можно корректно определять по данным о влиянии давления на изменения свободной энергии активации или реакции тогда, когда эти изменения обусловлены лишь вкладами $P\Delta V^\ddagger$ и $P\Delta V$. Однако при повышенном давлении изменяются все свойства растворителя: плотность, вязкость, показатель преломления, диэлектрическая проницаемость и др. Если первоначальный подъем температуры с ростом давления легко скомпенсировать термостатированием системы, то все изменения, индуцированные давлением, восстановить невозможно. Поэтому для определения истинных значений объемных параметров необходим учет дополнительного влияния измененных свойств среды на скорость и равновесие. Все изменения свойств обусловлены увеличением числа молекул в единице объема, то есть сжимаемостью жидкости. Сжимаемость жидкости является ее фундаментальной характеристикой, отражающей изменение баланса энергий межмолекулярного притяжения и отталкивания при повышении давления.

Целью работы является определение объемных изменений в жидкофазных системах: а) объемов активации химической реакции; б) коэффициентов изотермической сжимаемости в широком интервале давлений и температур; в) электрострикции растворителя при сольватации электролита. При этом **основными задачами исследования** являются следующие:

- исследование барической кинетики изополярной ретро реакции Дильса-Альдера разложения аддукта 9-хлорантрацена с тетрацианоэтиленом;
- создание прецизионного метода измерения P - V - T параметров жидкостей;
- разработка метода расчета коэффициентов уравнения Тайта для предсказания сжимаемости жидкостей;
- изучение электрострикции растворителей на примере растворов перхлората магния в серии n -донорных растворителей.

Научная новизна работы. Впервые высказано аргументированное предположение о возможности различной доступности молекул растворителя при сольватации переходного состояния и аддукта и дано объяснение, почему активация изополярного процесса разложения аддукта на два исходных реагента может сопровождаться уменьшением объема.

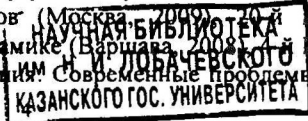
Предложен оригинальный экспресс-метод спектрофотометрического определения сжимаемости жидкостей по данным о поглощении раствора красителя под давлением. Метод проверен сопоставлением величин сжатия $\Delta V/V_0$ с известными данными для четыреххлористого углерода и толуола при 25°C.

Разработан новый прецизионный метод определения P - V - T параметров жидкостей в интервале температур до 100°C и давлений до 1000 бар. Принципиальная новизна заключается в определении сжимаемости при изотермическом сбросе давления. Метод отличается простотой исполнения эксперимента, производительностью и высокой точностью. Показано хорошее соответствие с имеющимися литературными данными (ошибка измерений не превышает 0.3%). Предложенная нами новая методика расчетов полностью снимает необходимость учета пластической деформации системы высокого давления. Измерены P - V - T параметры малоизученных и практически важных жидкостей: пропиленкарбоната (ПК), диэтилкарбоната (ДЭК), смеси *цис*-, *транс*-декагидронафталина (40:60 масс.%), бензилового спирта в интервале температур 20-50°C и давлений 1-1000 бар.

Обнаружено и проверено правило непересечения V - P кривых сжатия на основании корреляции между касательным модулем объемного сжатия при атмосферном давлении и секущим модулем объемного сжатия при 1000 бар для жидкостей разных классов соединений ($N=272$) в широком интервале температур.

Работа выполнена при поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований №08-03-00219-а, гранта ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» №П2345, гранта международного благотворительного научного фонда им. К.И. Замараева 2010 г.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались на Международной конференции по продвижению экспериментальной работы в области термодинамических свойств для научных исследований и промышленности (Париж, 2009), XVII Международной конференции по химической термодинамике в России (Казань, 2009), конкурсе-конференции физического института им. П.Н. Лебедева РАН для молодых физиков (Москва, 2009), 10-й Международной конференции по химической термодинамике (Варшава, 2008), 1-й Международной конференции «Физика жидкого состояния: Современные проблемы» (Киев, 2008),



VII, VIII, IX научных конференциях молодых ученых, аспирантов и студентов «Материалы и технологии XXI века (Казань, 2007, 2008, 2009), международной конференции студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «Ломоносов-2007» (Москва, 2007), а также на научных конференциях Казанского государственного университета.

Публикации. По материалам работы опубликовано 6 статей в рецензируемых научных журналах, из них 2 статьи в международных, 4 – в центральных российских изданиях, 25 тезисов и материалов докладов на международных всероссийских и региональных конференциях.

Объем и структура работы. Работа изложена на 193 страницах, содержит 17 таблиц, 43 рисунка, 8 схем и 314 библиографических ссылок. Диссертация состоит из введения, трех глав, выводов и списка литературы.

В первой главе изложены теоретические основы применения высокого давления при осуществлении химических реакций, рассмотрены дифференциальные характеристики объема индивидуальных жидкостей, подробно описаны и проанализированы эмпирические и полуэмпирические уравнения состояния жидкостей, представлены экспериментальные методы исследования барической кинетики и измерения сжимаемости жидкостей, рассмотрено понятие внутреннего давления жидкости, также рассмотрено явление электрострикции растворителей.

Вторая глава содержит описание экспериментальных методик очистки используемых веществ, проведения денсиметрических, калориметрических и УФ-спектрофотометрических экспериментов. Описывается конструкция установки и способ измерения P - V - T параметров жидкостей в интервале температур до 100°C и давлений до 1000 бар.

Третья глава посвящена обсуждению полученных результатов.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Энергетические и объемные параметры активации ретро реакции Дильса-Альдера. Зависимости констант скорости (k) и равновесия (K) от давления P определяются соотношениями:

$$(\partial \ln k / \partial P)_T = -1/RT (\partial \Delta G^* / \partial P)_T = -\Delta V^* / RT \quad (1)$$

$$(\partial \ln K / \partial P)_T = -1/RT (\partial \Delta G / \partial P)_T = -\Delta V / RT \quad (2)$$

Кинетические закономерности протекания прямой РДА под давлением изучены значительно шире, чем для ретро процесса. Накопленные экспериментальные данные по объемам активации и реакции позволяют условно разделить все изополярные РДА на две большие группы. В первой группе объем активации прямой РДА менее отрицательный, чем объем самой реакции, т.е. $\theta = \Delta V^* / \Delta V < 1$. Такое соотношение объемов понятно, т.к. обусловлено сближением молекул и завязыванием только частичных новых С-С связей при достижении активированного комплекса. Заметно большее уменьшение объема следует ожидать в результате образования новых С-С связей в аддукте.

Накопленные экспериментальные данные по объемному профилю реакций из второй группы показали, что соотношение $\theta = \Delta V^* / \Delta V$ может быть больше единицы, $\theta = \Delta V^* / \Delta V > 1$. Это требует допущения о большей компактности ПС по сравнению с объемом аддукта. В этом случае объем активации ретро РДА должен быть отрицательной величиной.

В диссертационной работе изучена барическая кинетика разложения аддукта (1) реакции 9-хлорантрацена (2) с тетрацианозетиленом (3) (схема 1) в интервале температур 15-45°C и давлений до 1000 бар в серии растворителей: ацетонитрил, 1,2-дихлорэтан, хлорбензол, бензол, толуол, этилацетат, бутилацетат. Из-за большой величины константы равновесия ($\sim 10^3$ л/моль) количественное разложение аддукта (1) можно провести лишь в присутствии подходящего реагента, необратимо улавливающего диен (2) или диенофил (3). С этой целью был взят цикlopentadiен (ЦПД) (4), добавление которого приводит к быстрому и необратимому связыванию в более стабильный аддукт (5) освобождающегося в ходе реакции тетрацианозетилена (3) (схема 1).

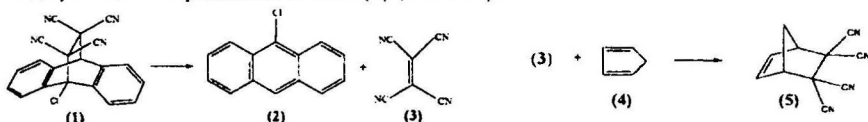


Схема 1. Реакция разложения аддукта (1) 9-хлорантрацена (2) с тетрацианозетиленом (3) (слева); реакция взаимодействия тетрацианозетилена (3) с цикlopentadiеном (ЦПД) (4) (справа).

Уменьшение объема при переходе от аддукта (1) к активированному комплексу наблюдалось в ацетонитриле, 1,2-дихлорэтано, хлорбензоле и толуоле. Положительные объемы активации найдены в этилацетате и бутилацетате. Полученные данные о скорости и параметрах активации ретро реакции представлены в таблице 1.

Известно, что вандерваальсовыe объемы активации, ΔV_w^* , должны быть отрицательны ($-6 \div -8$ см³/моль) для прямой РДА и положительны ($\sim +2$ см³/моль) для ретро РДА. Объемы некоторых прямых РДА в твердой фазе были оценены как $-4 \div -11$ см³/моль. Значительно более отрицательные объемы реакции ($-20 \div -35$ см³/моль) в растворе указывают на то, что объемные параметры в растворе формируются не только за счет образования новых связей в аддукте. Дополнительный объемный вклад (до 75%) происходит за счет уменьшения объема межмолекулярного пространства в растворе на пути от реагентов к аддукту. Однако, исходя из этого, значения объемов активации при разложении аддукта должны быть положительными.

Проведенный в работе анализ литературных данных выявил примеры влияния растворителя на величины ПМО стерически разветвленных молекул. Необходимо отметить, что для различных плоских молекул диенов и диенофилов с доступными поверхностями для сольватации обычно наблюдается слабое влияние растворителя на величины ПМО. С другой стороны, для разветвленных малополярных молекул аддуктов найдено сильное различие в величинах ПМО, не

связанное с полярностью растворителя. Если такие особенности в сольватации влияют на величины парциальных мольных объемов, то следует ожидать нерегулярности и в изменении объема активации ΔV^\ddagger .

Таблица 1. Константы скорости (k_1 , с⁻¹), энтальпии (ΔH^\ddagger , кДж/моль), энтропии (ΔS^\ddagger , Дж/моль·К) и объемы (ΔV^\ddagger , см³/моль) активации распада аддукта (1) в ряду растворителей.

№	Растворитель	$10^4 k_1/T$	ΔH^\ddagger	ΔS^\ddagger ^a	ΔV^\ddagger ^b
1	Ацетонитрил	3,26/20°C; 6,05/25°C; 10,8/30°C; 19,6/35°C	87,9±2,5	-12±8	-7,9±1,0
2	1,2-Дихлорэтан	2,48/15°C; 4,51/20°C; 8,72/25°C; 15,0/30°C; 28,2/35°C	87,0±1,3	-11±4	-6,5±0,5 ^c
3	Хлорбензол	2,45/15°C; 5,38/20°C; 9,64/25°C; 17,4/30°C	91,2±2,5	+2±4	-2,2±1,0
4	Бензол	2,67/15°C; 8,95/25°C; 15,8/30°C	83,3±0,4	-12±2	- ^d
5	Толуол	2,28/15°C; 4,14/20°C; 7,92/25°C; 13,7/30°C; 24,5/35°C	85,4±1,3	-18±4	-7,2±1,5
6	Этилацетат	0,927/20°C; 1,89/25°C; 6,82/35°C; 23,2/45°C	97,5±0,4	+10±2	+1,5±1,0
7	Бутилацетат	0,854/20°C; 1,86/25°C; 3,70/30°C; 7,11/35°C; 14,1/40°C; 22,8/45°C	100,4±2,2	+20±7	+3,0±1,0

^a Для 25°C; ^b Для 20°C; ^c Данные работы [Tetrahedron, 1999, V.55, P.1153-1162]; ^d При 20°C бензол кристаллизуется при давлении около 550 бар.

Полученные в работе данные (табл. 1) подтверждают возможность уменьшения мольного объема сольватированного аддукта даже при частичном удлинении связей между диеновым и диенофильным фрагментами в процессе достижения переходного состояния. Нами было предположено, что причиной аномального соотношения объемов $\theta = \Delta V^\ddagger / \Delta V^\ddagger > 1$ может быть различная доступность поверхности ПС и аддукта для растворителей в процессе сольватации.

Определение изотермической сжимаемости по изменению оптической плотности раствора красителя под давлением. Поскольку сжатие раствора приводит к увеличению числа молекул в единице объема, то мерой сжимаемости растворителя может служить увеличение оптического поглощения разбавленного раствора. Для измерения изотермической сжимаемости жидкостей в интервале давлений 1 - 1000 бар в лаборатории Химии высоких давлений Казанского государственного университета был разработан оригинальный метод спектрофотометрического определения зависимости $\Delta V/V_0 = f(P)$.

Хорошо известно, что повышение давления индуцирует изменение многих характеристик растворителя (плотность, показатель преломления, диэлектрическая

проницаемость, вязкость и др.). Известно также, что полосы поглощения под давлением до 1000 бар претерпевают небольшой (2-3 нм), обычно батохромный, сдвиг. Поэтому мы выбрали краситель (родамин-6Ж) с положим широким (486-494 нм в четыреххлористом углероде и 486-493 нм в толуоле) максимумом полосы поглощения. Для определения сжимаемости необходимо, чтобы повышение оптической плотности с ростом давления было обусловлено лишь увеличением числа молекул растворителя в единице объема.

В работе предложены два способа измерения сжимаемости по изменению поглощения под давлением. В первом методе раствор красителя в указанных растворителях помещали в нижнюю (1) и верхнюю часть (2) кварцевой кюветы переменного объема (рис.1). Нижняя часть (1) кюветы имеет квадратное сечение (10×10 мм) с оптическими окнами, а верхняя (2) изготовлена в виде цилиндрического шлифа высокого качества ($\Delta r \leq 0.001$ мм) с тщательно пришлифованной пробкой (5). Объемы (1) и (2) соединены кварцевым стержнем (3), в котором просверлен канал (4) диаметром 1 мм и высотой 10 мм.

В первом варианте измерений раствор красителя заливали в объемы (1) и (2), кювету размещали в держателе толстостенной ячейки высокого давления с оптическими окнами для прохождения луча. В условиях всестороннего сжатия кюветы, принимая неизменность размера кюветы за счет уплотнения кварцевых стенок ($I_0 = I_p$), учитывая изменение концентрации раствора при изменении давления ($C_p/C_0 = V_0/V_p$) и считая коэффициент экстинкции в изученном интервале давлений постоянным ($\epsilon_0 = \epsilon_p$), получим:

$$D_p = D_0 \times V_0 / V_p; \quad \Delta V_p / V_0 = (D_p - D_0) / D_p \quad (3)$$

Другой, более чувствительный способ определения сжимаемости жидкости, основан на введении раствора красителя из объема (2) в объем чистого растворителя (1) под давлением. Высокое начальное поглощение ($D_0^{(2)}$) было рассчитано по поглощению разбавленных растворов и составляло 5-10 оптических единиц. Для повышенного давления выполняются соотношения:

$$I_0^{(1)} = I_p^{(1)} + \Delta I^{(1)}; \quad I_0^{(2)} = I_p^{(2)} + \Delta I^{(2)}; \quad I_p^{(1)} / I_0^{(1)} = I_p^{(2)} / I_0^{(2)}; \quad D_p^{(2)} = D_0^{(2)} \times V_0 / V_p \quad (4)$$

При повышенном давлении P поршень (5) войдет в цилиндр (2) на величину ($\Delta I^{(1)} + \Delta I^{(2)}$), причем сжатый раствор красителя в объеме ($\Delta V^{(2)}$) будет введен в сжатый растворитель (1), что приведет к поглощению с учетом разбавления:

$$D_p^{(1)} = (D_0^{(2)} V_0^{(1)} / V_p^{(1)}) \times (\Delta I^{(1)} / I_0^{(1)}) = D_0^{(2)} V^{(1)} / V_p^{(1)}; \quad \Delta V_p / V_0 = D_p^{(1)} / (D_p^{(1)} + D_0^{(2)}) \quad (5)$$

Полученные обоими методами экспериментальные значения $\Delta V/V_0 = f(P)$ хорошо совпадают с кривыми сжатия, рассчитанными по литературным данным для толуола и четыреххлористого углерода.

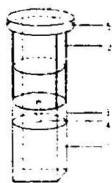


Рисунок 1. Кварцевая кювета переменного объема.

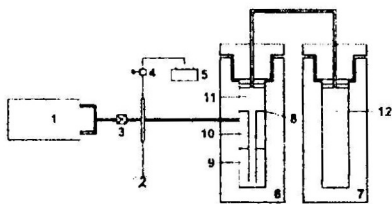


Рисунок 2. Принципиальная схема установки для измерения сжимаемости жидкостей.

Новый прецизионный метод измерений P - V - T параметров жидкости. Для измерений использовали разработанную в лаборатории химии высоких давлений Казанского государственного университета установку, изображенную на рисунке 2. В предлагаемом здесь методе определения P - V - T параметров жидкости используется равенство объемов упругого сжатия $V_{P_1} \rightarrow V_{P_2}$ и расширения $V_{P_2} \rightarrow V_{P_1}$. Технический результат заключается в определении различия сжимаемости исследуемой жидкости относительно известной сжимаемости эталонной жидкости, что позволяет исключить необходимость определения изменения объемов в других частях системы, в том числе, и деформации системы.

Давление до 1000 бар создается в системе масляным компрессором (1, рис.2) при помощи гидравлической жидкости (ГЖ), в качестве которой использовалось вакуумное масло «ВМ-4». Цифровой манометр (2) фиксирует показания давления (класс точности 0.15). С помощью крана (3) созданное в системе давление сохраняется неизменным. Отсутствие течи в системе было проверено по неизменному давлению в течение нескольких суток. Гидравлическая жидкость выводится из системы с помощью клапана тонкой регулировки (4) и попадает в емкость, расположенную на электронных весах (5). Система содержит толстостенный цилиндр (6) из нержавеющей стали, в котором размещен сифон (8); в нижней части цилиндра (6) расположен ртутный затвор (9), разделяющий гидравлическую жидкость в объеме (10) и исследуемую жидкость в объеме (11). Для уменьшения погрешности используется дополнительная бомба высокого давления (7), содержащая только исследуемую жидкость в объеме (12). Компоненты системы соединены между собой сетью капиллярных трубок из нержавеющей стали. В первом цикле измерений объемы (11) и (12) заполняли гидравлической жидкостью ГЖ. Масса гидравлической жидкости ($m_{ГЖ/ГЖ}$), попадающей в приемник при изотермическом (~ 2 бар/мин) сбросе давления, равна массе дополнительно введенной ГЖ при повышении давления в системе:

$$m_{1,P}/d_P^{ГЖ} = \sum \Delta V_{Ж/ГЖ} = \Delta V_{9,P} + \Delta V_{10,P} + \Delta V_{11,P} + \Delta V_{12,P} + \Delta V_{кап,P} + \Delta V_{эф,P} \quad (6)$$

Здесь $m_{1,P}$ - масса ГЖ, определенная взвешиванием; $d_P^{ГЖ}$ - плотность ГЖ при давлении P и рабочей температуре T ; $\Delta V_{9,P}$ - изменение объема при сжатии ртути в емкости (9); $\Delta V_{10,P}$, $\Delta V_{11,P}$, $\Delta V_{12,P}$ - изменение объема ГЖ, находящейся в емкостях (10), (11) и (12); $\Delta V_{кап,P}$ - изменение объема в соединительных капиллярных

трубках; $\Delta V_{\text{деф.,P}}$ - изменение объема при деформации цилиндров (6) и (7) под давлением.

Во втором цикле измерений емкости (11) и (12) заполняли бидистиллированной водой и проводили измерения аналогично первому циклу. В этом случае объем расширения всех жидкостей в системе при уменьшении давления определяется аналогичным соотношением:

$$m_{2,P}/d_P^{\Gamma\text{Ж}} = \Sigma \Delta V_{\text{ГЖ/ВОДА}} = \Delta V_{9,P} + \Delta V_{10,P} + \Delta V_{11,P} - \Delta V_{12,P} + \Delta V_{\text{кап.,P}} + \Delta V_{\text{деф.,P}} \quad (7)$$

Здесь $m_{2,P}$ - масса ГЖ, определенная взвешиванием, $d_P^{\Gamma\text{Ж}}$ - плотность ГЖ при давлении P и рабочей температуре T ; $\Delta V_{9,P}$ - изменение объема при сжатии ртути в емкости (9); $\Delta V_{10,P}$ - изменение объема при сжатии ГЖ в емкости (10); $\Delta V_{11,P}$, $\Delta V_{12,P}$ - изменение объема воды, находящейся в емкостях (11) и (12); $\Delta V_{\text{кап.,P}}$ - изменение объема в соединительных капиллярных трубках; $\Delta V_{\text{деф.,P}}$ - изменение объема при деформации цилиндров (6) и (7) под давлением.

Величина $\Delta V_{\text{деф.системы}}$ включает в себя упругое изменение объема всех частей системы при повышении давления и является наиболее трудно определяемой. В предлагаемом нами методе расчета ее определение не является обязательным. Если взять разность соотношений (6) и (7), то получаем простое соотношение (8):

$$(m_{1,P} - m_{2,P})/d_P^{\Gamma\text{Ж}} = \Delta V_{(11+12),\text{ГЖ}} - \Delta V_{(11+12),\text{ВОДА}} \quad (8)$$

Для нахождения зависимости плотности ГЖ $d_P^{\Gamma\text{Ж}}$ от давления P с помощью соотношения (8) необходимо иметь в выбранном температурном интервале экспериментальные данные о зависимостях $m_P = f(P)$ при загрузке в емкости (11) и (12) ГЖ и при загрузке воды (рис.2). Степень сжатия жидкости (%) можно рассчитать по изменению объема или плотности:

$$(V_0 - V_P)/V_0 = (d_P - d_0)/d_P, \quad (9)$$

поэтому задача сводится к определению величины либо V_P , либо d_P в выбранном интервале давлений. Из соотношения (9) следует, что

$$\Delta V_{P(11+12),\text{ГЖ}} = \left(\frac{V_0 (d_P^{\Gamma\text{Ж}} - d_0^{\Gamma\text{Ж}})}{d_P^{\Gamma\text{Ж}}} \right)_{\text{ГЖ}} \quad (10)$$

$$\Delta V_{P(11+12),\text{ВОДА}} = V_0 - V_{P,\text{ВОДА}} = \left(\frac{V_0 (d_P^{\text{ВОДА}} - d_0^{\text{ВОДА}})}{d_P^{\text{ВОДА}}} \right)_{\text{ВОДА}} \quad (11)$$

При рассмотрении сжимаемости равных исходных объемов V_0 воды и ГЖ в емкостях (11) и (12) имеем:

$$\frac{\Delta m_P}{d_P^{\Gamma\text{Ж}}} = \Delta V_{P(11+12),\text{ГЖ}} - \Delta V_{P(11+12),\text{ВОДА}} = \left(\frac{V_0 \times (d_P^{\Gamma\text{Ж}} - d_0^{\Gamma\text{Ж}})}{d_P^{\Gamma\text{Ж}}} \right)_{\text{ГЖ}} - (V_0 - V_P)_{\text{ВОДА}}, \quad (12)$$

где $d_0^{\Gamma\text{Ж}}$ и $d_P^{\Gamma\text{Ж}}$ - плотность ГЖ при атмосферном и повышенном давлении. Параметр V_0 определяется экспериментально при загрузке ГЖ в емкости (11) и (12). С учетом $V_0 \times d_0^{\Gamma\text{Ж}} = M_0^{\Gamma\text{Ж}}$ получаем основное соотношение (13).

$$(\Delta m_p + M_0^{\Gamma Ж}) = V_{p, \text{ВОДА}} \times d_p^{\Gamma Ж}, \quad (13)$$

где $M_0^{\Gamma Ж}$ – масса ГЖ в емкостях (11) и (12) с известным объемом V_0 при атмосферном давлении. Прецизионные данные о сжимаемости воды для широкого интервала температур и давлений были взяты из литературных данных, а значения $d_p^{\Gamma Ж}$ были рассчитаны из уравнения (13).

Последующие измерения (третий цикл) проводили для исследуемой жидкости S, помещаемой в емкости (11) и (12) устройства. Аналогичное сопоставление приводит к соотношению (14):

$$\frac{m_{\Gamma Ж/\Gamma Ж} - m_{\Gamma Ж/S}}{d_p^{\Gamma Ж}} = \Delta V'_{(11+12)/\Gamma Ж} - \Delta V'_{(11+12)/S} = M_{\Gamma Ж} \times \left(\frac{d_p^{\Gamma Ж} - d_0^{\Gamma Ж}}{d_0^{\Gamma Ж} \times d_p^{\Gamma Ж}} \right)_{\Gamma Ж} - M_S \times \left(\frac{d_p^S - d_0^S}{d_0^S \times d_p^S} \right)_S \quad (14)$$

Здесь $M_{\Gamma Ж}$ и M_S – массы ГЖ и исследуемой жидкости S равных исходных объемов при атмосферном давлении и выбранной температуре, d_0 и d_p – плотности при обычном и повышенном давлении для ГЖ ($d_0^{\Gamma Ж}$, $d_p^{\Gamma Ж}$) и исследуемой жидкости S (d_0^S , d_p^S). Значения d_p^S в уравнении (14) были рассчитаны из экспериментальных данных $m_{\Gamma Ж/\Gamma Ж} = f(P)$ и $m_{\Gamma Ж/S} = f(P)$ и из найденной выше зависимости плотности от давления для гидравлической жидкости (13). Необходимо отметить, что в предлагаемом методе сравнения сжимаемостей эталонной и исследуемой жидкости снимается необходимость учета пластической деформации системы, учета изменения объема в соединительных капиллярных трубках и изменения объема при сжатии ртути ($\Delta V_{9,P}$, $\Delta V_{\text{кап},P}$ и $\Delta V_{\text{деф},P}$).

Надежность метода была проверена сопоставлением экспериментальных данных $\Delta V/V_0$ с литературными данными прецизионных измерений для толуола. Суммарная ошибка измерений величины $\beta_T^{\text{эталон}}$ не превышает 0.3%.

Таблица 2. Параметры уравнения Тайта (C и B, бар) для исследованных жидкостей.

Кэфф. Тайта	T=20°C	T=30°C	T=40°C	T=50°C	T=20°C	T=30°C	T=40°C	T=50°C
	Этилацетат				1,4- Диоксан			
C	0.0891	0.0891	0.0891	0.0891	0.0893	0.0893	0.0893	0.0893
B	792	726	666	601	1192/25°C	1153	1080	996
	Толуол				н-Гексан			
C	0.0901	0.0901	0.0901	0.0901	0.0882	0.0882	0.0882	0.0882
B	1013	944	891	819	549	500	458	410
	Хлорбензол				Ацетонитрил			
C	0.0938	0.0938	0.0938	0.0938	0.1025	0.1025	0.1025	0.1025
B	1278	1202	1129	1060	942	871	812	743
	Пропиленкарбонат				Диэтилкарбонат			
C	0.0919	0.0919	0.0919	0.0919	0.0885	0.0885	0.0885	0.0885
B	1815	1723	1634	1551	948	879	816	758
	Бензиловый спирт				смесь цис-, транс-Декалина (40:60)			
C	0.0863	0.0863	0.0863	0.0863	0.0845	0.0845	0.0845	0.0845
B	1783	1683	1606	1552	1176	1122	1063	1001

В интервале давлений 1-1000 бар при температурах 20, 30, 40 и 50°C методом взвешивания гидравлической жидкости были измерены P - V - T параметры и рассчитаны коэффициенты уравнения Тайта (15) для 1,4-диоксана, ацетонитрила, толуола, этилацетата, хлорбензола, н-гексана, смеси *цис*-, *транс*-декалина (40:60 масс.%), бензилового спирта, пропиленкарбоната и диэтилкарбоната (таблица 2).

$$(V_0 - V)/V_0 = C \ln(B + P)/(B + P_0) \quad (15)$$

Правило непересечения V - P кривых сжатия. Еще П.У. Бриджменом, лауреатом Нобелевской премии за открытия, сделанные в физике высоких давлений, было отмечено, что большая часть сжатия жидкости при умеренном повышении давления (до 3кбар) происходит за счет заполнения свободного пространства. При более высоких давлениях, когда свободное пространство более или менее исчерпывается, возможность легкого сжатия исчезает, и сжатие происходит за счет самих молекул. Опираясь на известные молекулярные свойства, отражающие долю свободного пространства в жидкости, в ряде работ были предприняты попытки предсказания сжимаемости жидкости. Однако надежной корреляции обнаружено не было.

Анализ различных способов обработки данных $\Delta V/V_0 = f(P)$ показал, что для описания экспериментальных данных в интервале давлений до 1000 бар и для их проверки в области 0-200 бар лучшим следует считать линейное уравнение секущего модуля объемного сжатия:

$$\bar{K}_T = V_0 P / (V_0 - V) = K_0 + mP \quad (16)$$

В уравнении (16) \bar{K}_T – секущий модуль объемного сжатия, K_0 – значение модуля объемного сжатия при избыточном давлении $P=0$, угловой коэффициент m – эмпирическая величина, различная для каждой жидкости.

Нами проведен анализ всех доступных литературных данных по сжимаемости жидкостей. В отличие от уравнения (16), которое было предложено для отдельно взятой жидкости, мы обнаружили, что для разнообразных соединений наблюдается четкая линейная зависимость (рис.3) между изменением модуля объемного сжатия при атмосферном давлении $1/\beta_T^{P=1\text{атм}} = -V_0 / (\partial P / \partial V)_T$ и обратной величиной сжатия при 1000 бар $(1000 V_0 / \Delta V)$. Линейная зависимость ($r=0.9999$; $N=272$) охватывает жидкости разных классов и при разных температурах, включая спирты, гликоли и даже ртуть.

$$\frac{1}{\beta_T^{P=1\text{атм}}} = (-4559 \pm 22.9) + (0.9865 \pm 0.0010) \times \left(\frac{1000 \times V_0}{\Delta V_{1\text{кбар}}} \right) \quad (17)$$

Интересно отметить, что если исключить ртуть, резко отличающуюся по сжимаемости от остальных жидкостей, то параметры корреляции ($r = 0.9993$; $N = 271$) практически не изменяются:

$$\frac{1}{\beta_T^{P=1\text{атм}}} = (-4386 \pm 51.2) + (0.9759 \pm 0.0030) \times \left(\frac{1000 \times V_0}{\Delta V_{1\text{кбар}}} \right) \quad (18)$$

Обнаруженные зависимости (17), (18) для большого числа соединений различных классов (циклические, линейные и разветвленные алканы, алкены,

спирты, альдегиды, кетоны, простые и сложные эфиры, нитрилы, галоген- и нитропроизводные, амины, амиды, гетероциклы, бифункциональные соединения) при разных температурах позволяют сделать вывод о выполнении общего правила непересечения кривых сжатия. Это соответствует тому, что начальная способность сжимаемости определяет и последующую сжимаемость при более высоком давлении.

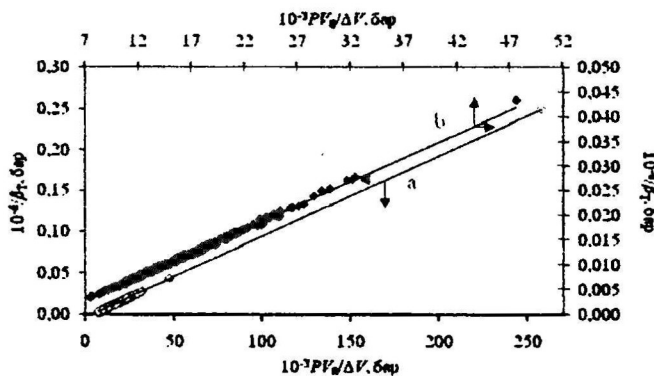


Рис.3. Линейная зависимость между касательным модулем объемного сжатия при атмосферном давлении $1/\beta_T^{P=1\text{ атм}}$ и секущим модулем объемного сжатия при 1000 бар $V_0/\Delta V$ для всех ($N=272$) жидкостей (прямая а); без ртути (прямая б).

Поскольку объемные изменения при 1000 бар довольно велики и определяются с большой точностью, то появляется надежный способ (ур-е 18) проверки и предсказания значений $\beta_T^{P=1\text{ атм}}$ для разных соединений и при разных температурах. Однако значительно чаще возникает другая задача: зная величину $\beta_T^{P=1\text{ атм}}$, рассчитать коэффициенты в уравнении Тайта (15). Соотношение (18) позволяет рассчитать значение $\Delta V/V_0$ при давлении в 1 кбар. В диссертационной работе приведены предсказанные коэффициенты уравнения Тайта для 34 неисследованных жидкостей, значения $\beta_T^{P=1\text{ атм}}$ которых известны или рассчитаны нами из данных акустической спектроскопии.

Температурная независимость константы C в уравнении Тайта подтверждена многими работами, ее небольшое изменение при переходе от одной жидкости к другой объясняется ее зависимостью от сил межмолекулярного отталкивания, а параметр B , убывающий с ростом температуры - зависимостью от сил межмолекулярного притяжения. Проведенный в работе анализ данных показывает, что при пропорциональном изменении величины B в уравнении Тайта (15) значение коэффициента C для всех рассмотренных нами жидкостей можно считать постоянной величиной, равной 0.093 ± 0.002 . Это приводит к кривым сжимаемости, отличающимся от экспериментальных не более, чем на 2%.

Отсюда следует, что кривую сжимаемости любой жидкости можно предсказать для сравнительно широкой области давлений (обычно до 3 кбар), опираясь лишь на значение $\beta_T^{P=1\text{ атм}}$, определенное при атмосферном давлении.

Значение коэффициента B можно рассчитать из соотношения (19), зная величину коэффициента сжимаемости:

$$\beta_T^{p^* \text{ atm}} = 0.093/B \quad (19)$$

Принято считать, что сжатие жидкости под давлением связано со сжатием тех межмолекулярных участков, где реализуются минимальные энергии дисперсионного взаимодействия. Это подтверждается наблюдением большого различия в величинах энергии когезии и внутреннего давления в жидкостях. Эти величины довольно близки только для неполярных жидкостей с равной энергией межмолекулярного взаимодействия во всех направлениях, но сильно различаются для полярных и протонодонорных растворителей. Коэффициент сжимаемости β_T определяется, в первую очередь, уменьшением объема той части жидкости, где энергия межмолекулярного взаимодействия минимальна. Поэтому его значение не удастся предсказать с высокой точностью по данным о других доступных молекулярных свойствах жидкости.

Расчет внутреннего давления жидкостей. Силы межмолекулярного взаимодействия порождают внутреннее давление P_i , которое определяется из ур-я (20):

$$P_i^{(1)} = T\alpha_p / \beta_T = T\gamma_v \quad (20)$$

Здесь β_T - коэффициент изотермической сжимаемости, α_p - термический коэффициент расширения, γ_v - температурный коэффициент давления.

Внутреннее давление отражает энергию, необходимую для небольшого изотермического расширения 1 моля жидкости, при этом разрываются самые слабые межмолекулярные связи, образованные за счет неспецифических вандерваальсовых взаимодействий. Вследствие недостаточного числа экспериментальных данных о внутреннем давлении жидкости $P_i^{(1)}$, Гильдебрандом сделано допущение о возможности использования плотности энергии когезии в качестве меры внутреннего давления:

$$\delta^2 = P_i^{(2)} = (\Delta H_{\text{исп}} - RT)/V \quad (21)$$

Здесь $\Delta H_{\text{исп}}$, и V - молярная энтальпия испарения и объем жидкости. Это оказалось правомерным в ряде случаев. Если в жидкости нет специфических взаимодействий, то значения $P_i^{(1)}$ и $P_i^{(2)}$ должны быть близкими по величине.

Кроме рассмотренных величин $P_i^{(1)} = T\alpha_p / \beta_T$ и $P_i^{(2)} = (\Delta H_{\text{исп}} - RT)/V$, в диссертационной работе проведено сопоставление $P_i^{(1)}$ с величиной внутреннего давления, $P_i^{(3)}$, рассчитанной по данным об энергии образования полости в жидкости при растворении в ней циклогексана (с-Н):

$$P_i^{(3)} = P_i^{c-H} + \delta h^S \quad (22)$$

Здесь P_i^{c-H} - внутреннее давление в циклогексане ($P_i^{c-H} = 2800$ бар); δh^S - внутреннее давление, соответствующее избыточной энтальпии образования полости объемом в 1 см^3 в среде (S) при растворении в ней циклогексана. Дополнительно приведена оценка внутреннего давления жидкости $P_i^{(4)}$ по данным об энергии, необходимой

для расширения 1 л жидкости на 1 см³. Принимая, что разность в теплоемкостях жидкости и пара $C_p^l - C_p^v$ отражает, в первую очередь, затрату энергии на изменение межмолекулярного расстояния (и объема) в жидкости, ее значение можно рассчитать из соотношения:

$$P_i^{(4)} = (C_p^l - C_p^v)_S / V_S \alpha_S, \quad (23)$$

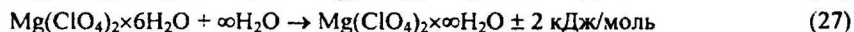
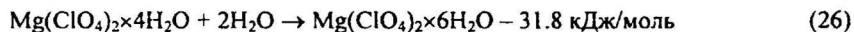
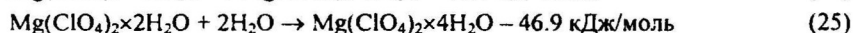
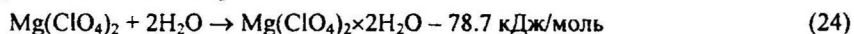
где V_S – мольный объем, α_S – термический коэффициент расширения жидкости (S). В работе приведены значения внутреннего давления жидкости при 25°C, определенные из вышеперечисленных уравнений (20)-(23) для 122 жидкостей.

Из сопоставления разных способов определения внутреннего давления следует довольно низкое соответствие этих величин.

Влияние растворителя на энтальпии растворения и парциальные мольные объемы перхлората магния. Известно, что многие реакции существенно ускоряются в присутствии кислот Льюиса. Широко изучено влияние солевых растворов на скорость различных неполярных, полярных и ионных реакций. Растворы перхлората лития (ПЛ) в органических растворителях оказались удобными для этих целей, и их влияние изучено довольно детально. Еще больший эффект ускорения реакций наблюдается в присутствии перхлората магния (ПМ).

В диссертационной работе представлены данные о парциальных мольных объемах и энтальпиях растворения ПМ в серии *n*-донорных растворителей: формамид, ДМФА, ДМСО, вода, нитрометан, этиленгликоль, ацетонитрил, этилацетат, ацетон и пропиленкарбонат. Данные о плотности растворов получены на денсиметре DMA-602 с резонирующей трубкой при $t=25\pm0.002^\circ\text{C}$. Энтальпии растворения измерены на дифференциальном калориметре при $t=25^\circ\text{C}$.

Теплота гидратации перхлората магния от безводной соли до гексагидрата изменяется значительно [Глушко В.П. Термические константы веществ. М.: Наука, 1979. Т.9, С.44.]:



Можно выделить ряд факторов, влияющих на экспериментальные значения тепловых эффектов.

1). Из соотношений (24)-(27) следует очень высокое сродство ПМ к влаге, обуславливающее проблему дегидратации. По этой причине разброс в значениях теплоты растворения в пределах $\pm(2\div4)$ кДж/моль для разных образцов осушенного ПМ отнесено нами к экспериментальной погрешности.

2). Величина энтальпии растворения ($\Delta_{\text{раст}}H_{\text{ПМ}}$) может быть представлена как сумма энергии кристаллической решетки ($\Delta_{\text{кр.реш}}H_{\text{ПМ}}$), энергии, необходимой для создания полости в растворителе ($\Delta_{\text{пол}}H_S$), и энергии взаимодействия ($\Delta_{\text{взаим}}H_{\text{ПМ-S}}$) растворенного вещества с растворителем.

$$\Delta_{\text{раст}}H_{\text{ПМ}} = \Delta_{\text{кр.реш}}H_{\text{ПМ}} + \Delta_{\text{пол}}H_S + \Delta_{\text{взаим}}H_{\text{ПМ-S}} \quad (28)$$

При растворении в воде или в формамиде на суммарный эффект растворения накладываются затраты энергии разрыва сетки водородных связей. Понятно, что различие в экспериментальных значениях энтальпии растворения не всегда соответствует разнице в энергии взаимодействия.

3). Небольшое содержание воды в диполярном апротонном растворителе приводит к существенному увеличению активности воды, что обусловлено потерей сетки водородных связей. По этой причине растворение ПМ в водно-органических смесях часто сопровождается повышенным экзотермическим эффектом, превышающим значения теплоты растворения в каждом отдельно взятом растворителе, причем доля молекул воды в сольватной оболочке может значительно превышать долю молекул воды в объеме этого смешанного растворителя.

4). Последовательное растворение порций ПМ в неводном растворителе может сопровождаться уменьшением степени диссоциации соли, а в случае малополярных растворителей ($\epsilon < 20$) растворение приводит лишь к образованию сольватированных ионных пар и более сложных конгломератов. В этом случае наблюдается уменьшение величины теплового эффекта при последовательном растворении порций ПМ.

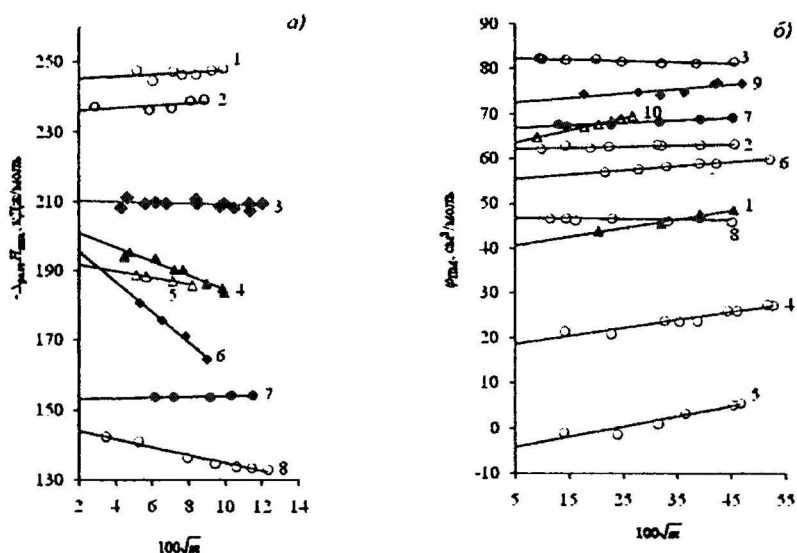


Рис.4. Зависимость интегральной энтальпии растворения (а) и кажущегося молярного объема (б) ПМ от квадратного корня из молярной концентрации ($100\sqrt{m}$) в растворах: 1 - ДМФА; 2 - ДМСО; 3 - формамид (значения $-\Delta H_{\text{rast}}/I_{\text{int}}$ сдвинуты вверх по шкале ординат на 20 кДж/моль); 4 - ацетонитрил; 5 - ацетон; 6 - ПК; 7 - вода; 8 - этилацетат; 9 - этиленгликоль; 10 - нитрометан при 25°C.

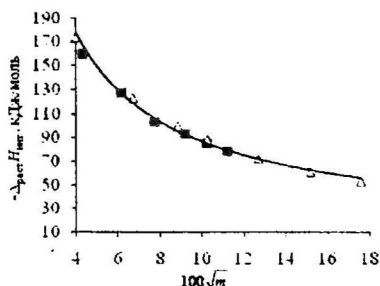


Рис. 5. Зависимость интегральной энтальпии растворения ПМ в нитрометане ($\Delta_{\text{раст}} H_{\text{инт}}$) от квадратного корня из моляльной концентрации ($100\sqrt{m}$). Точки (■) и (Δ) соответствуют дублям двух независимых измерений этой работы при 25°C.

Последний фактор практически не проявляется при небольших концентрациях ПМ в сильно полярных средах: вода, формамид, ДМСО и ДМФА (рис.4а), для которых значения дифференциальных и интегральных энтальпий растворения оказались одинаковыми в пределах точности измерений. В ацетоне, этилацетате, ацетонитриле, пропиленкарбонате и нитрометане последовательное добавление ПМ в калориметрическую ячейку приводит к снижению экзо-эффекта растворения.

Наиболее сильная концентрационная зависимость интегральной энтальпии растворения ПМ обнаружена в нитрометане, для которого имеется значительный дисбаланс между диэлектрической проницаемостью ($\epsilon=37.3$) и донорным числом ($DN=0.07$) (рис.5).

Обнаружена пропорциональность ($r=0.98$) между величинами парциальных мольных объемов перхлоратов магния $\bar{V}_{\text{ПМ}}$ и лития $\bar{V}_{\text{ПЛ}}$. Изменения значений $\bar{V}_{\text{ПМ}}$ в изученном ряду растворителей, за исключением этилацетата ($\epsilon=6.08$) и эфира ($\epsilon=4.33$), оказались пропорциональными параметру электрострикции растворителя $\partial(1/\epsilon)/\partial P$ ($r=0.91$). Подобная зависимость ($r=0.94$) была обнаружена ранее для растворов ПЛ в полярных растворителях с высокой диэлектрической проницаемостью ($\epsilon>20$). Обнаружено, что угловой коэффициент зависимости ПМО от барического коэффициента диэлектрической проницаемости растворителя ($\bar{V}_{\text{ПЛ}}$ vs $\partial(1/\epsilon)/\partial P$) почти в 20 раз выше для сольватно разделенных ионов ПЛ [Mendeleev Commun., 2008, V.18, P.59], чем для контактной ионной пары. Изменение $\bar{V}_{\text{ПЛ}}$ в малополярных средах ($\epsilon<20$) соответствует изменению электрострикции растворителей, найденному для сольватации ионной пары, что означает небольшую долю диссоциации ПЛ в этих средах. Катионы Mg^{2+} и Li^{+} имеют одинаковые значения ионного радиуса (0.08 нм), но различные электронные структуры. Из найденных экспериментальных данных следует, что электрострикция растворителя в растворах ПМ значительно больше, чем в растворах ПЛ. Это можно объяснить большей плотностью заряда катиона ($26.8 \times 10^{-20} \text{ К/Å}^3$ для Mg^{2+} и $12.1 \times 10^{-20} \text{ К/Å}^3$ для Li^{+}) и большим числом молекул в первой сольватной оболочке (6 и 4, соответственно).

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. На основе данных по влиянию давления на скорость ретро реакции Дильса-Альдера распада аддукта 9-хлорантрацена с тетрацианоэтиленом следует, что объем активации изополярной ретро реакции в разных средах может быть положительным и отрицательным. Необычное отрицательное значение объема активации разложения аддукта обусловлено различной доступностью поверхности стерически разветвленных молекул аддукта и переходного состояния для проникновения туда молекул растворителя.
2. Предложен оригинальный экспресс-метод определения коэффициента изотермической сжимаемости растворителя β_T по изменению оптической плотности раствора красителя при повышенном давлении.
3. Разработан новый прецизионный метод определения P - V - T параметров жидкостей в интервале давлений до 1000 бар и температур 15-100°C, основанный на данных о массе гидравлической жидкости, вытекающей из замкнутой системы при изотермическом сбросе давления. Получен массив P - V - T данных для 1,4-диоксана, ацетонитрила, толуола, этилацетата, хлорбензола, н-гексана, смеси *цис*-, *транс*-декалина (40:60 масс.%), бензилового спирта, пропиленкарбоната и диэтилкарбоната.
4. Обнаружена линейная зависимость ($r=0.9999$, $N=272$) между касательным модулем объемного сжатия при атмосферном давлении, $1/\beta_T^{atm}$, и секущим модулем объемного сжатия при 1000 бар, $V_0/\Delta V$, соответствующая выполнению в широком интервале давлений и температур правила непересечения кривых сжимаемости для жидкостей различных классов, включая даже ртуть. На основе полученного уравнения для 34 жидкостей предсказаны неизвестные коэффициенты C и B уравнения Тайта.
5. Определены энтальпии растворения и парциальные молярные объемы безводного перхлората магния в серии n -донорных растворителей. Изменения величин энтальпии растворения и парциального молярного объема для растворов перхлората магния оказались значительно больше, чем для растворов перхлората лития, что объясняет повышенную каталитическую активность перхлората магния по сравнению с перхлоратом лития.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

1. Киселев, В.Д. Определение изотермической сжимаемости растворителя по изменению оптической плотности раствора красителя под давлением / В.Д. Киселев, А.В. Болотов, Е.А. Кашаева, А.И. Коновалов // Изв. АН, Сер. хим. – 2006, №12. – С. 2049-2052.
2. Kiselev, V.D. Compressibility of liquids. Rule of noncrossing V-P curvatures / V.D. Kiselev, A.V. Bolotov, A.P. Satonin, I.I. Shakirova, E.A. Kashaeva, A.I. Kononov // J. Phys. Chem., B. – 2008. – V.112. – P. 6674-6682.
3. Киселев, В.Д. Сжимаемость жидкости и ее внутреннее давление / В.Д. Киселев, А.В. Болотов, А.П. Сатонин, Е.А. Кашаева, А.И. Коновалов // Ученые записки Казанского государственного университета. – 2008. – Т.150, №3. – С. 76-90.

4. Киселев, В.Д. Энергетические и объемные параметры ретро-реакции Дильса Альдера в ряду растворителей / В.Д. Киселев, Е.А. Кашаева, А.В. Болотов, И.И. Шакирова, А.И. Коновалов // Изв. АН, Сер. хим. – 2009, №1. – С. 21-24.
5. Киселев, В.Д. *P-V-T* параметры пропиленкарбоната и *цис,транс*-декагидронафталина в интервале температур 20-50°C и давлений 1-1000 бар / В.Д. Киселев, А.В. Болотов // Журн. физ. химии. – 2010. – Т.84, №4. – С. 678-682.
6. Kiselev, V.D. Solvent effect on the heat of solution and partial molar volume of magnesium perchlorate / V.D. Kiselev, A.V. Bolotov, H.A. Kashaeva, I. Shakirova, A. Averyanova, A. Satonin, A.I. Kononov // J. Phys. Org. Chem. – 2010. – V23, in press.
7. Болотов, А.В. Определение изотермической сжимаемости растворителя по изменению поглощения под давлением / А.В. Болотов, В.Д. Киселев, Е.А. Кашаева // Материалы конкурса «Жить в 21 веке». – Тез. докл. – Казань, 2006. – С. 4-6.
8. Киселев, В.Д. Новый метод определения изотермической сжимаемости жидкости / В.Д. Киселев, А.В. Болотов, Л.Н. Потапова, Е.А. Кашаева, А.И. Коновалов // Международная конференция по органической химии «Органическая химия от Бутлерова и Бельштейна до современности». – Тез. докл. – Санкт-Петербург, 2006. – С. 597-598.
9. Киселев, В.Д. Новый прецизионный метод определения сжимаемости флюидов в интервале температур до 373K и давлений до 1000 бар / В.Д. Киселев, Е.А. Кашаева, А.В. Болотов, И.И. Шакирова, А.И. Коновалов // XIX симпозиум «Современная химическая физика». – Тез. докл. – Туапсе, 2007. – С. 235.
10. Болотов, А.В. Новые методы определения изотермической сжимаемости органических жидкостей / А.В. Болотов // 7 Научная конференция НОЦ КГУ «Материалы и технологии 21 века». – Тез. докл. – Казань, 2007. – С. 24.
11. Болотов, А.В. Новые методы определения изотермической сжимаемости органических жидкостей / А.В. Болотов // 14 Международная конференция «Ломоносов». – Тез. докл. – Москва, 2007. – С. 390.
12. Kiselev, V.D. New methods of determination of the isothermal compressibility in the range up to 1000 bar / V.D. Kiselev, G.G. Iskhakova, A. Bolotov, I. Shakirova, E.A. Kashaeva, A.I. Kononov // XV International conference on the problems of solvation and complex formation in solutions. – Abstr. – Suzdal, 2007. – P. 5/S-636.
13. Болотов, А.В. Новые методы определения изотермической сжимаемости органических жидкостей / А.В. Болотов // Конкурс научных работ студентов, аспирантов на соискание премии им. Н.И. Лобачевского. – Тез. докл. – Казань, 2008. – С. 381-382.
14. Болотов, А.В. Увеличение компактности при разложении аддукта / А.В. Болотов, В.Д. Киселев, Е.А. Кашаева, А.П. Сатонин, И.И. Шакирова, А.И. Коновалов // 8 Научная конференция НОЦ КГУ «Материалы и технологии 21 века». – Тез. докл. – Казань, 2008. – С. 16.
15. Сатонин, А.П. Сжимаемость и внутреннее давление жидкостей / А.П. Сатонин, В.Д. Киселев, А.В. Болотов, Е.А. Кашаева, И.И. Шакирова, А.И. Коновалов // 8 Научная конференция НОЦ КГУ «Материалы и технологии 21 века». – Тез. докл. – Казань, 2008. – С. 67.
16. Bolotov, A.V. Compressibility of liquids at temperatures from 273.15 to 373.15K and pressures up to 1000 bar / A.V. Bolotov, A.P. Satonin, V.D. Kiselev // 4th

International conference: Physics of liquid matter: Modern problems. – Abstr. – Kyiv, 2008. – P. 40.

17. Bolotov, A. Determination of isothermal compressibility of 1,4-dioxane, acetonitrile, toluene, ethyl acetate, chlorobenzene and n-hexane at 293.15K-323.15K and pressures up to 1000 bar / A. Bolotov, A. Satonin, H. Kashaeva, I. Shakirova, V. Kiselev // 20th International conference on chemical thermodynamics. – Abstr. – Warsaw, 2008. – P. 369.

18. Shakirova, I. Compactness growth under adduct decomposition / I. Shakirova, H. Kashaeva, A. Bolotov, V. Kiselev // 20th International conference on chemical thermodynamics. – Abstr. – Warsaw, 2008. – P. 370.

19. Bolotov, A. Rule of noncrossing V-P curvatures / A. Bolotov, A. Satonin, H. Kashaeva, I. Shakirova, V. Kiselev. – Abstr. – Warsaw, 2008. – P. 174.

20. Kiselev, V.D. Compressibility of liquids. Rule of noncrossing V-P curvatures / V.D. Kiselev, A.V. Bolotov, A.P. Satonin, I.I. Shakirova, E.A. Kashaeva, A.I. Konovalov // 19th International conference on physical organic chemistry. – Abstr. – Santiago de Compostela, 2008. – P. 128.

21. Болотов, А.В. Сжимаемость и внутреннее давление жидкостей. Правило непересечения V-P зависимостей / А.В. Болотов, В.Д. Киселев, Е.А. Кашаева, А.И. Коновалов // Труды конкурса молодых физиков. Приложение к журналу «Физическое образование в вузах». – Тез. докл. – Москва, 2009. – Т.15, №1. – С. П.8-9.

22. Kiselev, V.D. Compressibility of liquids. Rule of noncrossing P-V curvatures / V.D. Kiselev, A.V. Bolotov, A.P. Satonin, I.I. Shakirova, E.A. Kashaeva, A.I. Konovalov // 17th International conference on chemical thermodynamics in Russia. – Abstr. – Kazan, 2009. – P. 46.

23. Kiselev, V.D. High pressure effect on the rate and equilibrium of the cycloaddition reactions / V.D. Kiselev, A.I. Konovalov, E.A. Kashaeva, A.V. Bolotov, G.G. Iskhakova // 17th International conference on chemical thermodynamics in Russia. – Abstr. – Kazan, 2009. – P. 71.

24. Bolotov, A.V. Electrostriction of magnesium perchlorate solutions / A.V. Bolotov, V.D. Kiselev, E.A. Kashaeva, A.I. Konovalov // 17th International conference on chemical thermodynamics in Russia. – Abstr. – Kazan, 2009. – P. 259.

25. Bolotov, A.V. *P-V-T* parameters of decahydronaphtalene, diethyl carbonate, dimethyl carbonate and propylene carbonate / A.V. Bolotov, V.D. Kiselev, E.A. Kashaeva, A.I. Konovalov // 17th International conference on chemical thermodynamics in Russia. – Abstr. – Kazan, 2009. – P. 260.

26. Bolotov, A.V. Electrostriction of magnesium perchlorate solutions / A.V. Bolotov, V.D. Kiselev, E.A. Kashaeva, A.I. Konovalov // Colloquium to promote experimental work in thermo dynamical properties for scientific research and industry. – Abstr. – Paris, 2009. – P. 15.

27. Bolotov, A.V. Compressibility of liquids. Rule of noncrossing P-V curvatures / A.V. Bolotov, V.D. Kiselev, E.A. Kashaeva, A.I. Konovalov // Colloquium to promote experimental work in thermo dynamical properties for scientific research and industry. – Abstr. – Paris, 2009. – P. 25.

28. Киселев, В.Д. Сжимаемость жидкостей. Правило непересечения P - V кривых / В.Д. Киселев, А.В. Болотов, А.П. Сатонин, И.И. Шакирова, Е.А. Кашаева, А.И. Коновалов // XXI симпозиум «Современная химическая физика». – Тез. докл. – Туапсе, 2009. – С. 95.
29. Bolotov, A.V. Determination of isothermal compressibility of solvent from changes in the absorbance of a dye solution under pressure / A.V. Bolotov, V.D. Kiselev, H.A. Kashaeva, A.I. Konovalov // 19th International school-seminar «Spectroscopy of molecules and crystals». – Abstr. – Crimea, 2009. – P. 298-299.
30. Аверьянова, А.Д. Сравнительное изучение теплот растворения и парциальных мольных объемов перхлората магния в серии растворителей / А.Д. Аверьянова, В.Д. Киселев, Е.А. Кашаева, А.В. Болотов, И.И. Шакирова, А.П. Сатонин // 9 Научная конференция НОЦ КГУ «Материалы и технологии 21 века». – Тез. докл. – Казань, 2009. – С. 9.
31. Сатонин, А.П. P - V - T параметры пропиленкарбоната в интервале температур 20-500С и давлений 1-1000 бар / А.П. Сатонин, А.В. Болотов, Е.А. Кашаева, В.Д. Киселев // 9 Научная конференция НОЦ КГУ «Материалы и технологии 21 века». – Тез. докл. – Казань, 2009. – С. 73.

Отпечатано в полном соответствии с представленным оригинал-макетом

Подписано в печать 25.03.2010.
Форм. 60 × 84 1/16. Гарнитура «Таймс». Печать ризографическая.
Печ. л. 1,25. Тираж 100. Заказ 94.

Лаборатория оперативной полиграфии Издательства КГУ
420045, Казань, Кр. Позиция, 2а
Тел. 233-72-12

